

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-24854

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 8/04		6971-4G		
19/14		6971-4G		
37/014	Z	7224-4G		
G 0 2 B 6/00	3 5 6 A	7036-2K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

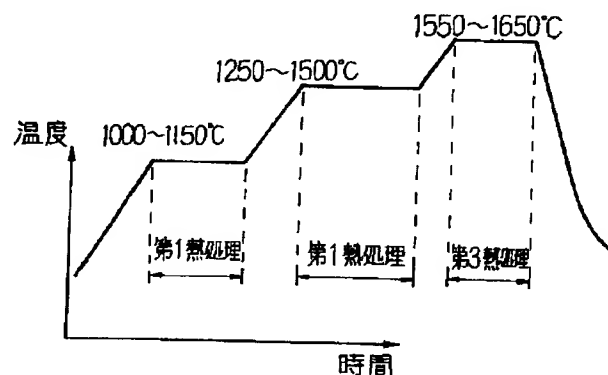
(21)出願番号	特願平3-179814	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22)出願日	平成3年(1991)7月19日	(72)発明者	彈塚 俊雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内
		(72)発明者	伊藤 真澄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内
		(72)発明者	土屋 一郎 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 ガラス物品の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は高品質のガラス物品の製造方法に関し、特に光ファイバ用プリフォームあるいはその中間製品の製造に最適な製法を提供する。

【構成】 気相合成法によりガラス微粒子堆積体を合成し、該ガラス微粒子堆積体を真空あるいは減圧雰囲気で加熱処理することにより透明ガラス化するガラス物品の製造方法において、加熱処理としてガラス微粒子堆積体が収縮をしない温度での第1の熱処理、第1の熱処理より高く且つ透明ガラス化しない温度での第2の熱処理、透明ガラス化する温度での第3の熱処理の少なくとも3段階の熱処理を行うことを特徴とする。この加熱処理によりガラス微粒子堆積体は均一に収縮するので、外径変動が小さく気泡残留等のない高品質なガラス物品を製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相合成法によりガラス微粒子堆積体を合成し、該ガラス微粒子堆積体を真空あるいは減圧雰囲気中で加熱処理することにより透明ガラス化してガラス物品を製造する方法において、加熱処理としてガラス微粒子堆積体が収縮をしない温度での第1の熱処理、第1の熱処理より高く且つ透明ガラス化しない温度での第2の熱処理、透明ガラス化する温度での第3の熱処理の少なくとも3段階の熱処理を行うことを特徴とするガラス物品の製造方法。

【請求項2】 第1の熱処理温度が1000～1150℃、第2の熱処理温度が1250～1500℃、第3の熱処理温度が1550℃～1650℃であることを特徴とする請求項1記載のガラス物品の製造方法。

【請求項3】 ガラス微粒子堆積体が、中心部よりも外周部で屈折率の低い、少なくとも2重の導波路構造を持つガラスロッドの外周に気相合成法により更にガラス微粒子堆積体を合成した複合体であることを特徴とする請求項1または2記載のガラス物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高品質のガラス物品の製造方法に関するものであり、特に光ファイバ用プリフォームあるいはその中間製品の製造に最適な製法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】気相合成法、例えば気相軸付法（VAD法）あるいは外付法（OVD法）より合成されたガラス微粒子堆積体は、電気炉にて高温加熱処理することにより透明ガラス化され、ガラス物品となる。従来、透明ガラス化は常圧にて雰囲気ガスをHeあるいはハロゲンガス（特に塩素）を微量に含んだ不活性ガスとし、狭い加熱帯をトラバースし、通過させることにより透明化する方法がとられてきた（ゾーン加熱方式）。あるいは、ガラス微粒子堆積体全長が均熱となるように、広い加熱域を持つ電気炉にガラス微粒子堆積体を挿入し、炉温を徐々に昇温することにより透明化する方法が採用されている（均熱加熱方式）。

【0003】これらの方法では、透明化の際、ガラス微粒子堆積体の粒子間に閉じ込められたガスあるいは透明化時に溶け込んだガスにより、ガラス物品内に空洞（気泡と呼ぶ）が残留（または後の高温加工時に発生する場合もある）してしまう問題があり、近年、特開昭63-201025号公報に記載されるような真空雰囲気あるいは減圧雰囲気にて透明化する方法が提案されている。この方法では、雰囲気が真空あるいは減圧下のため、ガラス微粒子堆積体中のガスが脱気され、ガラス中にはガスが残留しないことが期待される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来、真空あるいは減

圧雰囲気中で加熱処理する装置は、図2に示すような構成となっている。すなわち、ガラス微粒子堆積体11の周囲を囲む炉芯管12、この外側に加熱用ヒータ13が設置された均熱炉が、ヒートシールド14を挟んで真空容器15の中に入った構成となっている。真空容器15内には、脱気用配管16に接続された真空ポンプ17により減圧、真空雰囲気となる構造となっており、この状態でヒータ温度を上げることにより、炉芯管12内に挿入されているガラス微粒子堆積体11が透明化される。

- 10 【0005】上記、加熱炉を用い減圧、真空雰囲気中で、従来法による加熱処理の一例として図6に示す温度条件にて透明化温度（通常1550℃～1650℃）まで温度を上げ透明化したところ、期待に反し、気泡が残留する場合が散見された。また、透明化したガラス物品の外径が長手方向に均一とならず、図3に示す如く両端で太く中間部で細くなるような形状となってしまった。この方法で得られた加熱ロッドを用いて高品質なガラス物品を製造するためには、気泡の残留を安定して減少あるいはなくすることが必要であり、且つ仕上がった透明ガラス物品を均一外径とすることが必要である。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決する手段として、本発明は気相合成法によりガラス微粒子堆積体を合成し、該ガラス微粒子堆積体を真空あるいは減圧雰囲気中で加熱処理することにより透明ガラス化してガラス物品を製造する方法において、加熱処理としてガラス微粒子堆積体が収縮をしない温度での第1の熱処理、第1の熱処理より高く且つ透明ガラス化しない温度での第2の熱処理、透明ガラス化する温度での第3の熱処理の少なくとも3段階の熱処理を行うことを特徴とするものである。本発明において、第1の熱処理温度は1000～1150℃、第2の熱処理温度は1250～1500℃、第3の熱処理温度は1550℃～1650℃として行うことが特に好ましい。

【0007】

【作用】図1に、本発明の熱処理の温度パターンの概略図を示す。図2に示す如く、真空あるいは減圧下にセットされたガラス微粒子堆積体11を、まず1100～1150℃の温度でキープされた雰囲気に30分から2時間間放置する。次に炉温を上昇し1250℃～1450℃の間の温度でやはり30分から2時間間放置し、その後透明化温度まで温度を上げ、透明化する。透明化温度は通常1550～1650℃の範囲が用いられる。本発明においてガラス微粒子堆積体の加熱処理は真空又は減圧雰囲気で行い、他のガスの流入はない。炉内金属の酸化を防ぐ目的からパージガスとしてはHe、N₂、Arなどの不活性ガスが用いられる。炉内圧力は昇温前には5～10Paが望ましい。熱処理中は100Pa以下好ましくは20Pa以下で行なう。高温になると圧力が上がるが、これも殆ど100Paとなる。

【0008】一般に気相合成法で合成したガラス微粒子堆積体は、 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の微細な粒子が充填された構造となっているが、気相合成の条件により充填の様子が異なり、微粒子の詰まり方が変わる。すなわち、カサ密度（空孔を含んだ単位堆積当りの重量： g/cm^3 ）が変化するわけである。合成時の粒子が小さく且つ温度が高いほど空孔が少なく、カサ密度の大きな硬い堆積体を得られることとなる。本発明のガラス微粒子堆積体としては、密度 $0.1 \sim 0.9 \text{g}/\text{cm}^3$ 程度のものを用いることが好ましい。密度がこの範囲未満又は範囲を越えると、柔らかすぎるため割れやすく、或いは硬すぎて、すでに取り込まれているガスをだきすることが難しく、気泡が残留しやすくなる。

【0009】図5に示すようなVAD法では、バーナー51により形成される火炎52内に温度分布が生ずるため、生成されるガラス微粒子堆積体53内には半径方向にもカサ密度の分布ができる。特に太径の堆積体場合には、カサ密度の大きな差ができることがある。カサ密度が大きくなると微粒子で囲まれた空孔は小さくなり、ガスの通り路が狭くなる。このため、真空あるいは減圧下においても、ガスが抜けにくくなる限界が生ずることになる。ガラス微粒子堆積体は周囲温度が上がるに従って熔融合体し、空孔が次第に小さくなって最後に空孔がなくなり透明化するが、この透明化は外周部から進行するため、温度が上がった後ではいくらか真空下においてもガスは抜けず、気泡が残留することになる。

【0010】ガラス微粒子堆積体は上述したように、次第に収縮していくが、収縮の仕方は温度の上がり方に依存している。ところが、ガラス微粒子堆積体は均一に温度が上昇していくわけではなく、例えば半径方向では表面に比べ中心部の温度の上がり方が遅くなる。また、長手方向では加熱表面積が大きい端部（上端、下端）で温度が上がりやすくなる。従って上端、下端では比較的内部にまで熱が伝わりやすく、収縮が進行しやすい。逆に長手方向の中間部では端部に比べて収縮しにくい。収縮は径方向に収縮するだけでなく、長手方向にも生ずるため、端部は長手方向に比較的大きく収縮し、透明化した後のガラス物品の外径は太径になる。逆に、中間部では長手方向の収縮が小さく、外径は細めとなりやすい。こうして外径変動が生ずると考えられるため、第1の熱処理としては急速に透明化の進行しない温度にて保持することにより、全体にわたって温度差を小さくし、徐々に収縮させることが必要となる。そこで、ガラスの収縮が起きない程度の高温、すなわち 1150°C 以下の温度で加熱する本発明の第1の熱処理が必要となる。高温にしておくと、ガラス微粒子に吸着しているガスも抜けやすくなるため有利であるため、 800°C 以上であることが望ましい。このときの減圧又は雰囲気は 20Pa 以下望ましくは $5 \sim 10 \text{Pa}$ とする。

【0011】第2の熱処理として $1250^\circ\text{C} \sim 1500$

$^\circ\text{C}$ で保持すると、ガラス微粒子堆積体全体が徐々に収縮するため、不均一が発生しにくく、均一な外径を持ったガラス物品を得ることができる。この熱処理は1段のみでなく、例えば 1300°C で60分間保持し、次に 1400°C で60分間保持するといった2段処理などを行えば、更に効果的である。このときの減圧又は真空雰囲気としては、 100Pa 以下好ましくは 20Pa 以下で行なう。以上の第1、2段の熱処理の後に、透明ガラス化温度で熱処理することにより均一なガラス物品を得ることができる。 100Pa 以下好ましくは 20Pa 以下で行なう。

【0012】本発明の方法を適用するガラス微粒子堆積体の製法としては、VAD法あるいはOVD法が挙げられる。例えばVAD法では、一般に同心円状多重管バーナーにより燃焼ガス例えば燃料として H_2 、或いは C_2H_4 、 C_3H_8 などの炭化水素ガス、支燃性ガスとして O_2 あるいは空気を燃焼させ火炎を形成し、この火炎中にガラス原料としてガス状の SiCl_4 あるいは SiHCl_3 または $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ などのアルコキシドを噴出することにより、火炎中野精製仏である H_2O あるいは過剰に流される O_2 と反応させることにより、ガラス粒子の SiO_2 を生成し、これをターゲットに堆積させることにより、ガラス微粒子堆積体を作る。このガラス微粒子堆積体はバーナーはの距離が一定になるようにターゲットをバーナーに相対的にトラバースすることにより長尺化し、ガラス微粒子堆積体を得る。また、本発明のガラス微粒子堆積体の製法としては、 SiO_2 の微細な粒状ガラス粉（ $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ ）を熱間あるいは常温で圧縮成形して多孔質ガラス体とする方法、あるいは上記各方法により合成した後、希土類元素あるいは屈折率を変えるドーパントを液浸あるいは熱処理により含有させた多孔質ガラス体とする方法等種々の公知手段を挙げることができる。本発明のガラス微粒子堆積体の組成については SiO_2 を主成分とするものであればいずれもよく、これに上記のように屈折率を変化させるドーパント例えば GeO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 あるいはFを添加したもの、希土類元素例えばEr、Ndなどをドーブしたもの等各種の添加物を含むものであってよく、基本的に多孔質ガラス体であればよい。また本発明におけるガラス微粒子堆積体としては、単なるガラス微粒子堆積体のみからなるもの、中心部よりも外周部で屈折率の低い少なくとも2重の導波路構造を持つガラス微粒子堆積体、あるいはガラスロッドの外周に気相合成法により更にガラス微粒子堆積体を合成した複合体であってもよい。いずれにしても同等の効果が期待できる。中心ガラスロッドーガラス微粒子堆積体の複合体の場合、中心部のガラスロッドは純石英ガラスに微量な不純物のドーブされた石英ガラス、あるいは図4に示すようなコア、クラッドを有する中心部に比べて外周部で屈折率の低くなった少なくとも2重の導波路構造を有するような

光ファイバ用中間製造物である。

【0013】

【実施例】

比較例1

VAD法で合成したガラス微粒子堆積体（組成：純SiO₂母材）を真空雰囲気にて透明化した。ガラス微粒子堆積体の寸法は、φ150mm×800mmのものを使用した。図2に示す構成で、真空ポンプを用いて炉内圧力を5Paまで減圧し、温度を1600℃まで8°/分で昇温し、1600℃で30分間保持し、次に冷却後炉から取り出した。この結果、外径は図3に示す如く変形し、最大φ72mm、中間部の最小部はφ64mmと大きく変形してしまった。気泡についても、10本焼結したうちの6本に全長にわたり気泡が見られ、上端部には10本とも気泡が存在した。

【0014】実施例1

比較例と同様にVAD法で合成したガラス微粒子堆積体（組成：純SiO₂母材）を本発明の構成に基づいて透明化した。ガラス微粒子堆積体の寸法はφ150mm×800mmのものを使用した。外径は個々で多少異なるが、±2mmの範囲内の精度で製造できていた。この母材を図2の炉内に挿入し、炉内圧力を5Paまで減圧し、熱処理を行った。熱処理温度は1050℃まで8°/分で昇温し、1050℃で60分間保持、更に1350℃まで8°/分で昇温し1350℃で60分間保持、最後に1600℃まで昇温し30分保持した後、降温した。この結果、得られたガラス物品は全長にわたり気泡は見られず、良好な透明体であった。外径は全長にわたってφ68mm±0.5mmと非常に均一なものが得られた。

【0015】実施例2

中心部にGeがドーパされ屈折率を高くし、外周部に純SiO₂層を持つガラスロッドの周囲に、VAD法により図5のような構成でガラス微粒子堆積体を合成し、複合体を製造した。この複合体の寸法はφ156mm×800mmとなった。外径変動は1mm以内であった。この複合体を実施例1と同様の条件で透明化したところ、気泡は見られず、外径もφ69mm±0.4mmと良好なものが得られた。このガラス物品はこの後光ファイバ用プリフォームとして線引加工され、良好な光ファイバを得ることができた。

【0016】比較例2

比較例1と同様のガラス微粒子堆積体を真空雰囲気にて透明化した。温度条件は1050℃まで8°/分で昇温し、1050℃で60分間保持した後、さらに1600℃まで8°/分で昇温し30分間保持した後、降温した。この条件で透明化した母材は、透明度は良好なものの、外径が変動しており、最大外径73mm、中間部の最小外径は64mmとなってしまう。

【0017】比較例3

比較例1と同様のガラス微粒子堆積体を真空雰囲気にて透明化した。温度条件は1350℃まで8°/分で昇温し、1350℃で60分間保持した後、さらに1600℃まで8°/分で昇温し30分間保持した後、降温した。この条件で透明化した母材は、外径は全長にわたり1mm以内の変動に収まったものの、全長にわたり気泡が残留してしまった。

【0018】実施例3

実施例1と同様のガラス微粒子堆積体を本発明に従い透明化した。熱処理温度は1050℃まで8°/分で昇温し、1050℃で60分間保持した後、更に1350℃まで8°/分で昇温し40分間保持した。この後更に1450℃まで6°/分で昇温し30分間保持したのち、1600℃まで8°/分で昇温して透明ガラス化した。この結果、得られたガラス物品は全長にわたり良好な透明度を有し、気泡は全く見られなかった。また外径変動も全長（有効部）にわたり±0.5mm以内におさまり、高品質なガラス物品を得ることができた。以上の比較例、実施例の結果を見れば、本発明によれば、従来より寸法精度を向上して長手方向、径方向共に変動が少なく、しかも気泡等の発生のない良好なガラスを得ることができることが、明らかにわかる。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によればガラス微粒子堆積体の収縮が進行せず且つガスが活性化する温度範囲にて脱気できるため、透明化後のガラス物品中に気泡の残留がなく、しかも透明化しない温度にて徐々に収縮を進行させることができるため均一な収縮が実現できて高品質のガラス物品を得ることができる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の加熱処理を示す温度パターン図である。

【図2】真空あるいは減圧下での透明化装置を説明する概略図である。

【図3】ガラス物品の長手方向の外径変動の様子を生命する概略図である。

【図4】ガラスロッドーガラス微粒子堆積体複合体に使用するガラスロッド内の屈折率分布を示す図である。

40 【図5】VAD法によりガラス微粒子堆積体の合成を示す概略図である。

【図6】従来の加熱処理の温度パターン図である。

【符号の説明】

11 ガラス微粒子堆積体

12 炉芯管

13 ヒータ

14 ヒートシールド

15 真空容器

16 脱気用配管

17 真空ポンプ

50 51 ガラス微粒子生成用バーナ

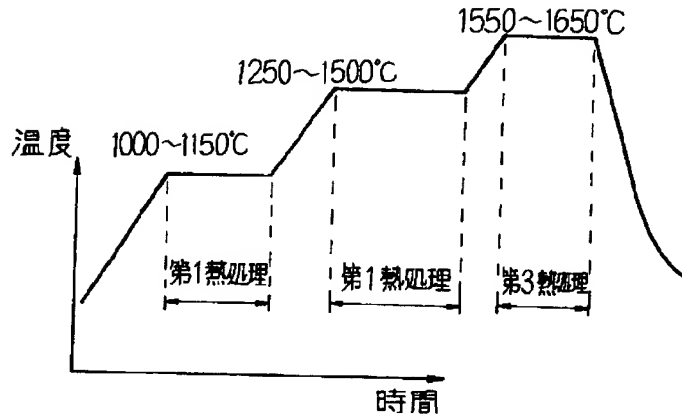
52 火炎

* 54 ガラスロッド

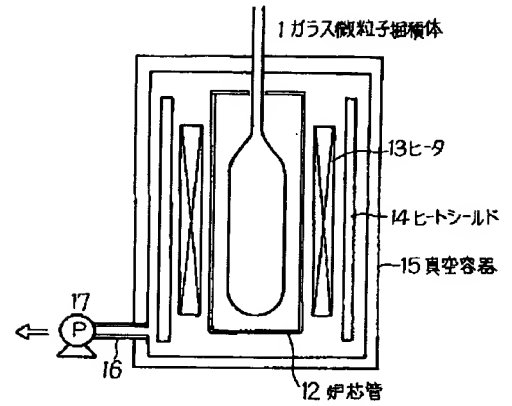
53 ガラス微粒子堆積体

*

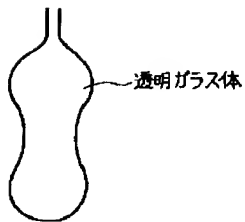
【図1】



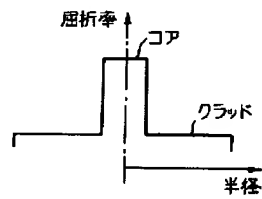
【図2】



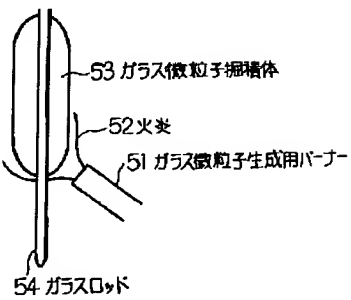
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

